

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0098152
JUL 1980

<p>63225 C/36 C03 HOKK 16.01.79 HOKKO CHEM IND KK *J5 5098-152 16.01.79-JA-002267 (25.07.80) A01n-47/30 C07c-127/19 Fungicidal phenylurea derivs. - useful in control of rice blast, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber</p>	<p>C(10-A13D, 12-A2). 2 47</p>
<p>Phenylurea derivatives of formula (I) are new:</p> <div data-bbox="227 850 625 976"> <p style="text-align: center;">(I)</p> </div> <p>(where X is halogen; R is H, lower alkyl, lower alkanoyl or lower alkylcarbamoyl).</p> <p>USE/ADVANTAGES (I) have fungicidal effect, and are particularly effective in the control of blast of rice, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber.</p> <p>PREPARATION</p>	<div data-bbox="787 724 1388 850"> </div> <p>The prod. can be alkylated or acylated.</p> <p>EXAMPLE 18.8 g of 2-aminophenol, 100 mg NEt_3 and 100 ml of acetone are placed in a flask, and a soln. of 11.0 g of 3,4-dichlorophenylisocyanate in 30 ml of acetone is dropwise added. The soln. is stirred for 2 hours. Removal of acetone gives 29.5 g of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-urea, m. pt. 185.0-185.5°C. 29.7 g of this cpd., 12.6 g of Me_2SO_4, 13.8 g K_2CO_3 and 150 ml of acetone are placed in a flask, and the mixt. is refluxed for 4 hours. Work-up gives 30.5 of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-methoxyphenyl)-urea, m. pt. 184.0-185.0°C. 60 parts of (I), 23 parts MEK and 17 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether are mixed to give an emulsion containing 60% active component.(4ppW108). J55098152 63225C</p>

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-98152

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 127:19
A 01 N 47:30

識別記号

庁内整理番号
6794-4H
7142-4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)7月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ フェニル尿素誘導体

⑯ 特 願 昭54-2267

⑰ 出 願 昭54(1979)1月16日

⑱ 発 明 者 高橋健爾
伊勢原市下落合499-23

⑲ 発 明 者 大山廣志

茅ヶ崎市提348番地B-22-19
⑳ 発 明 者 和田拓雄
秦野市下大槻410番地下大槻団
地1-10-304
㉑ 出 願 人 北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地

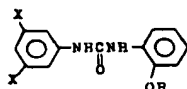
明 細 書

1 発明の名称

フェニル尿素誘導体

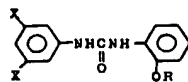
2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(但し X はハロゲン原子を示し R は水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す) で表わされるフェニル尿素誘導体

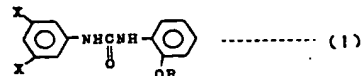
2) 一般式



(但し X はハロゲン原子を示し、R は水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す) で表わされるフェニル尿素誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規で有用なフェニル尿素誘導体に関するものであり詳しくは一般式 (1) 。



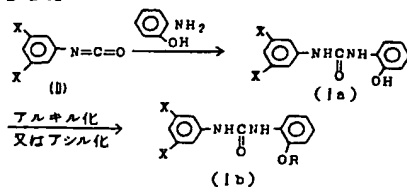
(但し X はハロゲン原子を示し、R は水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す) で表わされるフェニル尿素誘導体およびこれらの誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤に関するものである。

本発明者等は農園芸用作物の病害防除に有用な薬剤を開発するべく多数の化合物を探索した。その結果前記一般式 (1) で表わされるフェニル尿素誘導体が極めて高い防除活性を示し農園芸用殺菌剤として特に稲のいもち病、ごま頸枯病、キヌウリのべと病等に優れた防除効果を有する優れた薬剤であることを見出した。

前記一般式 (1) の化合物は次の反応性基により

製造することができる。

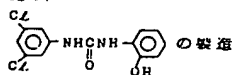
反応経路



(上記式中 X、R は一般式(1)と同じ意味を有する)

次に本発明化合物を製造する方法を例示する。

実施例 1

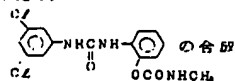


300ml フラスコに 2-アミノフェノール 18.8g、トリエチルアミン 100g、アセトン 100ml を入れ水冷下攪拌しながら 3,4-ジクロルフェニルイソシアネート 11.0g をアセトン 30ml に溶解し滴下した。滴下後 2 時間攪拌を続けた。反応終了後、アセトンを減圧にて除去すると題記化合物が 29.5g 淡茶色結晶として得られた。ジオキサン-アセ

- 3 -

トリン-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロホルム 150ml を入れ、アセチルクロライド 7.8g をクロホルム 30ml に溶解し攪拌しながら水冷下滴下した。滴下後 1 時間攪拌を続けた。反応終了後水を加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧にて溶媒を除去すると題記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0℃ を示した。

実施例 4



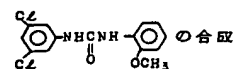
300ml フラスコに 3-(3,5-ジクロルフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g、テトラヒドロフラン 150ml、メチルイソシアネート 6.3g、トリエチルアミン 100g を入れ窒素下で 2 時間攪拌した。減圧にて溶媒を除去する。題記化合物が 35.3g 淡茶色結晶として得られた。

- 5 -

特開 昭55-98152(2)

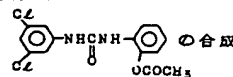
トン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 185.0~185.5℃ を示した。

実施例 2



300ml フラスコに 3-(3,5-ジクロルフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g、ジメチル硫酸 12.6g と無水炭酸カリウム 13.8g とアセトン 150ml を入れ 4 時間攪拌した。反応終了後、水とベンゼンを加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を除去すると題記化合物が 30.5g 淡茶色結晶として得られた。アセトンにて再結晶すると白色結晶となり融点 184.0~185.0℃ を示した。

実施例 3



300ml フラスコに 3-(3,5-ジクロルフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロホルム 150ml を入れ、アセチルクロライド 7.8g をクロホルム 30ml に溶解し攪拌しながら水冷下滴下した。滴下後 1 時間攪拌を続けた。反応終了後水を加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧にて溶媒を除去すると題記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0℃ を示した。

- 4 -

アセトン-テトラヒドロフラン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 180.0~182.0℃ を示した。

前記一般式(1)の代表化合物を例示すると第1表のとおりであるが本発明はこれらに限定されるものではない。

第 1 表

化合物番号	化学構造式	物性値 融点(℃)
1		185.0~185.5
2		184.0~185.0
3		182.0~184.0
4		180.0~182.0

- 6 -

化合物番号は以下の実施例および試験例において参照される。

本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は粉剤（D.L.型あるいはフローダスト型粉剤を含む）、水和剤、乳剤、粒剤、微粒剤およびその他一般に行なわれる形態の殺菌剤として使用することが可能である。本発明に使用される担体、または液体のいずれでもよく、また特定の担体に固定されるものではない。固体担体としては例えば燐肥の粘土類、カオリン、クレー、けいそう土、タルク、シリカ類等が挙げられ、液体担体としては本発明に係る有効成分化合物に対して溶解となるものおよび非溶解であっても補助剤により有効成分化合物を分散または溶解しうるものならば使用しうる。例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、クロシン、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド類が挙げられる。これに適當な界面活性剤、その他の補助剤例えば肥液剤、固着剤等を混合し、水溶液あるいは乳剤として使用できる。また本発明化合物は省力

- 7 -

70%を含有する水和剤を得る。

実施例8（粒剤）

化合物番号4の化合物5部、ラウリルスルファート15部、リグニンスルホン酸カルシウム15部、ペントナイト25部および白土67部にクレー15部を加えて造粒機で造粒した後造粒し流動性で乾燥すると5%粒剤を得る。

次に本発明に係る農園芸用殺菌剤の防除効果を試験例により具体的に説明する。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験（予防）

温室内で直径90cmの黒焼鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第3葉期苗に実施例3に準じて調製した乳剤の所定濃度薬液をベルジャーダスターを用いて均一に散布した。散布1日後にいもち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件（湿度95~100%、温度24~25℃）に保った。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し防除価を下記式により算出した。

$$\text{防除価}(\%) = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

- 9 -

特開 昭55-98152(3)

化および防除効果を確実にするためにその他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤等と混合して使用することができる。

次に本発明化合物を使用する若干の実施例を示すが、主薬化合物および添加物は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例5（粉剤）

化合物番号1の化合物2部およびクレー98部を均一に混合粉砕すれば有効成分2%を含有する粉剤を得る。

実施例6（乳剤）

化合物番号2の化合物60部、メチルエチルケトン23部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル17部を混合して溶解すれば有効成分60%を含有する乳剤を得る。

実施例7（水和剤）

化合物番号3の化合物70部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部および白土23部を均一に混合して均一組成の微粉末状の有効成分

- 8 -

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例2 水稻こまはがれ病防除効果試験

温室内で直径90cmの黒焼鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第4本葉期苗に実施例2に準じて調製した水和剤を水で希釈し所定の濃度にした薬液を散布し、散布1日後にこまはがれ病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、下記式により防除価を算出した。

$$\text{防除価}(\%) = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例3 トマトの疫病防除効果試験

温室内において直径90cmの黒焼鉢で土耕栽培したトマト幼苗（品種：世界一、第二本葉期苗）に実施例4に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定濃度にした薬液を加圧噴霧器により散布した。散布1日後に馬鈴薯塊茎上に形成させたトマト疫

- 10 -

第 2 表

試験例 番号	供試化合物 番号	散布濃度 (ppm)	防 除 率 (%)	備 考
1	1	200	100	なし
"	2	"	70	"
"	3	"	80	"
"	4	"	70	"
"	IBP	"	85	"
2	1	500	89	"
"	3	"	87	"
"	トリアジン	"	90	"
3	1	"	90	"
"	TPN	"	85	"
4	1	"	100	"
"	2	"	100	"
"	TPN	"	98	"

なお表中 IBP は 0,0 - ジイソプロピル 8 - ベンジルホスホロチオレート、トリアジンは 2,4 - ジクロロ - 6 - (0 - クロロアニリノ) - 1,3,5 - トリアジンを、TPN はテトラクロロイソフタロニ

- 12 -

病菌の遊走子のうを水で希釈して懸濁させ、トマト葉に点滴接種した。接種後 20℃ の温室内 (湿度 95 ~ 98 %) に俟ち、3 日後に調査して次式により防除率を算出した。

$$\text{防除率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{発病葉数}}{\text{総葉数}}\right) \times 100$$

その結果は第 2 表のとおりである。

試験例 4 キュウリべと病防除効果試験

温室内で直径 9 cm の発芽鉢で土耕栽培したキュウリ (品種: 相模半白の第 2 本葉期苗) に実施例 4 に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定の濃度にした噴霧液を加圧噴霧器により散布し散布 1 日後にべと病菌分生胞子の懸濁液を噴霧接種した。発病 7 日後に第 1 葉の病斑面積歩合 (%) を調査し、無散布区との対比で防除率 (%) を算出した。試験は 1 区 3 連制で行ない平均防除率を試験例 1 のようにして算出した。その結果は第 2 表のとおりである。

- 11 -

トリルを含有する市販の殺菌剤である。

試験例 5 各種植物病原菌に対する抗菌性試験

薬剤をアセトンに溶解し、その 1 ml と 60℃ 前後に冷した培地 (糸状菌: PSA 培地 pH 5.8; 細菌: 炭酸培地 pH 7.0) 20 ml を直径 9 cm のシャーレ内で混和し、所定濃度の薬剤含有寒天平板を調整する。一夜上澄み液をはずしてアセトンをとばしたのち、予め所定培地で培養 (糸状菌 24℃、細菌 28℃ 2 日間) した供試菌の孢子懸濁液を白金耳で薬剤含有培地に接種する。糸状菌は 24℃、細菌は 28℃ で 48 時間培養後に各菌の生育状況を肉眼で調査した。その結果は第 3 表のとおりである。

調査基準 (菌の生育基準)

- : 菌の生育が全く認められないもの
- + : 菌液塗抹部に菌のコロニー形成が認められるにすぎず、しかもその生育は著しく抑制されているもの
- ++ : 菌液塗抹部に多くのコロニー形成が認められるが菌液部全面を覆うにいたらずその生育に

- 13 -

著しく抑制されているもの

号 : 菌液塗抹部は完全に菌の生育が認められるがその生育程度は劣るもの

冊 : 菌液塗抹部全面に菌の生育が認められしかも正常な生育をしているもの

冊 : 菌の生育は旺盛であり菌液塗抹部からはみだし未塗抹部に進展しているもの

第 3 表

供試化合物 番号	薬剤 濃度 (ppm)	糸 状 菌					細 菌		
		キュウリ つるわね病菌	トマト かび病菌	イネ ばかなえ病菌	ブドウ かそうさ病菌	ナシ 黒斑病菌	イネ いもち病菌	イネ ごまはがれ病菌	ヤマイ 軟腐病菌
1	50	-	+	+	-	-	-	-	冊
薬剤無 添加	-	冊	冊	冊	冊	冊	冊	冊	冊

特許出願人 北興化学工業株式会社

- 14 -